

ПРОИЗВОДНЫЕ 1,1,2,2-ТЕТРААМИНОЭТАНА. КОНДЕНСАЦИЯ 1,2-ДИАЦЕТОКСИ-1,2-БИС(ЭТОКСИКАРБОНИЛАМИНО)ЭТАНА И 1-АЦЕТОКСИ-1,2,2-ТРИС(ЭТОКСИКАРБОНИЛАМИНО)ЭТАНА С АЗОТИСТЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

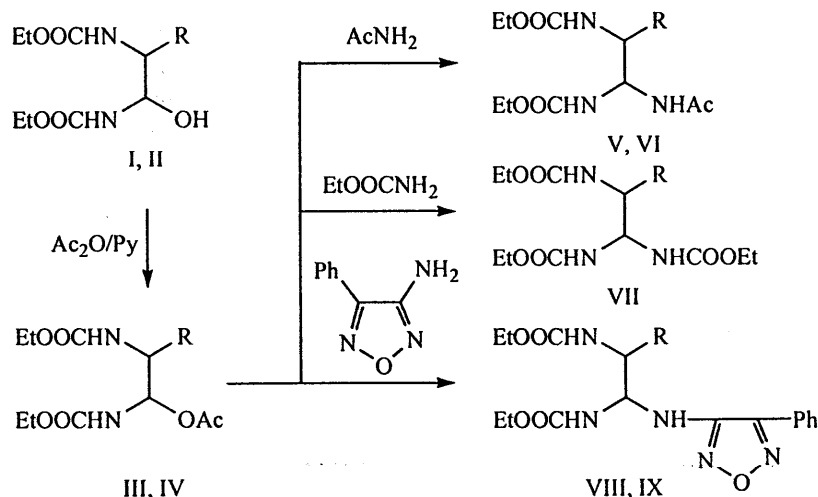
© Е.В.Сизова, В.В.Сизов, И.В.Целинский®

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26; e-mail: vvsizov@list.ru

Поступила 16 VIII 2006

Ранее нами было установлено, что N,N',N'',N'''-тетраацетилпроизводные 1,1,2,2-тетрааминоэтана можно получить из 1,2-диацетокси-1,2-бис(ацетиламино)этанов и азотистых нуклеофилов в безводной среде [1]. В настоящей работе показана возможность использования аналогичного подхода к синтезу

замещенных 1,1,2,2-тетрааминоэтанов на примере конденсации 1,2-диацетокси-1,2-бис(этоксикарбониламино)этана (III) и 1-ацетокси-1,2,2-трис(этоксикарбониламино)этана (IV) с ацетамидом, уретаном и низкоосновными аминами фуразанового ряда (диаминофуразаном и 4-фенил-3-фуразаниламином).



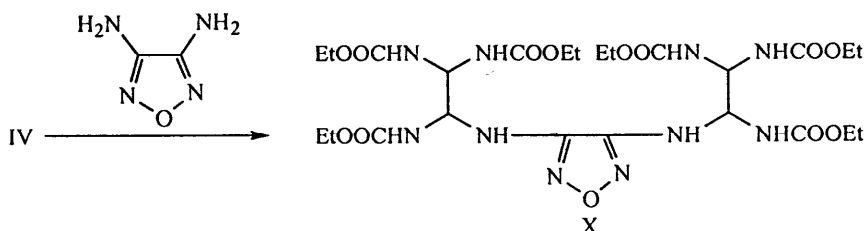
R = OH (I), OAc (III), NHAc (V), NHCOOEt (II, IV, VI, VII, IX), 4-фенил-3-фуразаниламино (VIII).

При нагревании 1 моль соединений (III) и (IV) с избытком ацетамида или уретана (4 моль) в отсутствие растворителя в течение 20 мин при 100–110°C в условиях кислотного катализа *n*-толуолсульфокислотой (0.1 моль) были получены соответствующие бис(ацетиламино)производные (V, VI) с выходами 50–60% и 1,1,2,2-тетракис(этоксикарбониламино)этан (VII) с выходом 90–95%.

Конденсации с низкоосновными аминами фуразанового ряда проводили в ацетонитриле при ком-

натной температуре в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты. Бис- и трис(этоксикарбониламино)этаны (III, IV) легко реагируют с 4-фенил-3-фуразаниламином с образованием соответствующих производных (VIII) и (IX) с количественными выходами.

При взаимодействии моноацетоксипроизводного (IV) с 1 экв диаминофуразана вместо ожидаемого продукта монозамещения был выделен с высоким выходом (91%) продукт дизамещения (X).



В отличие от 1,2-диацетокси-1,2-бис(ацетиламино)этанов [1], 1,2-диацетокси-1,2-бис(этоксикарбониламино)этан (III) не образует с диаминофуразаном соответствующее бициклическое соединение. В ходе реакции наблюдается постепенное смолообразование, выделить удастся лишь небольшое количество 1,1,2,2-тетракис(этоксикарбониламино)этана (VII) (10%).

Исходные 1,2-дигидрокси-1,2-бис(этоксикарбониламино)этан (I) и 1-гидрокси-1,2,2-трис(этоксикарбониламино)этан (II) получены по методике [2] с выходами 41 и 53% соответственно. Их физико-химические и ЯМР ^1H спектральные параметры соответствуют литературным [2].

Общая методика конденсации 1,2-диацетокси-1,2-бис(этоксикарбониламино)этана (I) и 1-ацетокси-1,2,2-трис(этоксикарбониламино)этана (II) с ацетамидом и уретаном. Тщательно растертую в ступке смесь 0.1 моль соединения (I) или (II) и 0.4 моль ацетамида или уретана расплавили при 100–110°C, после чего к расплаву добавили 0.005 моль *n*-толуолсульфокислоты и перемешивали при этой температуре 20 мин, затем реакционную массу охладили, остаток отмыли от ацетамида ацетоном, от уретана эфиром.

1,2-Диацетокси-1,2-бис(этоксикарбониламино)этан (III). Т.пл. 155–156°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.20 т (6H, CH_3 , J 10.5 Гц), 1.95 с (6H, CH_3), 4.05 к (4H, CH_2 , J 5.5 Гц), 6.20 д (2H, CH, J 12.0 Гц), 7.95 с (2H, NH). Найдено, %: C 44.87; H 6.74; N 8.47. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$. Вычислено, %: C 45.00; H 6.29; N 8.75.

1-Диацетокси-1,2,2-трис(этоксикарбониламино)этан (IV). Т.пл. 172–174°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.20 т (6H, CH_3 , J 10.5 Гц), 1.95 д (3H, CH_3 , J 42.1 Гц), 4.05 к (4H, CH_2 , J 5.5 Гц), 4.95–5.95 м (2H, CH), 6.70–7.90 м (2H, NH). Найдено, %: C 44.47; H 6.87; N 12.37. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_8$. Вычислено, %: C 44.70; H 6.64; N 12.03.

1,2-Ди(ацетиламино)-1,2-бис(этоксикарбониламино)этан (V). Т.пл. 240–241°C (240°C [1]).

1-Ацетиламино-1,2,2-трис(этоксикарбониламино)этан (VI). Т.пл. 237–239°C (разл.). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.20 т (6H, CH_3 , J 10.5 Гц), 1.80 с (3H, CH_3), 4.00 д (6H, CH_2 , J 10.5 Гц), 4.75–5.50 м (2H, CH), 6.05–7.20 м (3H, NH), 7.80 с (1H, NH). Найдено, %: C 44.21; H 6.34; N 15.89. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7$. Вычислено, %: C 44.82; H 6.94; N 16.08.

1,1,2,2-Тетракис(этоксикарбониламино)этан (VII). Т.пл. 277–279°C (276–278°C [2], 274–276°C

[3]). Спектры ЯМР ^1H соединений (V) и (VII) идентичны литературным [1–3].

Общая методика конденсации 1,2-диацетокси-1,2-бис(этоксикарбониламино)этана (I) и 1-ацетокси-1,2,2-трис(этоксикарбониламино)этана (II) с диаминофуразаном и 4-фенил-3-фуразаниламином. К раствору 0.01 моль соединения (I) или (II) в 15 мл ацетонитрила при комнатной температуре добавили 0.01 моль диаминофуразана или 0.02 моль 4-фенил-3-фуразаниламина и 0.001 моль *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 8 ч, осадок отфильтровывали, промыли кипящим этанолом и высушили при 50–60°C.

1,2-Бис(4-фенил-3-фуразаниламино)-1,2-ди(этоксикарбониламино)этан (VIII). Т.пл. 234–237°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.20 т (6H, CH_3 , J 10.5 Гц), 4.00 к (4H, CH_2 , J 5.5 Гц), 6.45 с (2H, CH), 6.30 с (2H, NH), 6.70–7.10 м (2H, NH), 7.50–7.60 м (6H_{аром.}), 7.65–7.80 м (4H_{аром.}). Найдено, %: C 55.57; H 4.99; N 21.88. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: C 55.17; H 5.02; N 21.44.

2-(4-Фенил-3-фуразаниламино)-1,1,2-трис(этоксикарбониламино)этан (IX). Т.пл. 213–215°C (разл.). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.10–1.25 м (9H, CH_3), 3.75–4.05 м (6H, CH_2), 5.15–5.45 м (2H, CH), 6.20 д (1H, NH, J 10.5 Гц), 6.50–7.20 м (3H, NH), 7.45–7.60 м (3H_{аром.}), 7.65–7.75 м (2H_{аром.}). Найдено, %: C 50.92; H 5.89; N 18.28. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_7$. Вычислено, %: C 50.66; H 5.82; N 18.66.

N,N'-Фуразан-3,4-диилбис[N¹,N²,N²-трис(этоксикарбонил)этан-1,1,2,2-тетрамин] (X). Т.пл. 233–235°C (разл.) (этанол). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.20 т (18H, CH_3 , J 10.5 Гц), 4.00 к (12H, CH_2 , J 2.5 Гц), 4.75–5.75 м (4H, CH), 6.35–7.35 м (8H, NH). Найдено, %: C 42.16; H 5.98; N 20.35. $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_{13}$. Вычислено, %: C 42.48; H 6.24; N 20.64.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker WM-400 (400 МГц), растворитель – ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ проводили на CHN-анализаторе Hewlett Packard 185B.

Список литературы

1. Сизова Е.В., Сизов В.В., Зеленов М.П., Целинский И.В. *ЖОрХ*. 2007, 43, 178.
2. Quan P.M. *J. Org. Chem.* 1968, 33, 3937.
3. Whitfield G.F., Johnson R., Swern D. *J. Org. Chem.* 1972, 37, 95.